

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-011581**  
(43)Date of publication of application : **22.01.1983**

---

(51)Int.CI.

**C09K 5/00**

---

(21)Application number : **56-108669**  
(22)Date of filing : **10.07.1981**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**  
(72)Inventor : **YOSHIOKA YOSHIHIRO  
HARIMA HIROSHI**

---

## (54) HEAT ELEMENT COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** The titled composition having improved long-term storage stability, capable of generating heat for a long time, obtained by adding a highly water-absorbing resin which is prepared by crosslinking an alkali metal salt of a specific maleic acid copolymer with a polyfunctional amine to metal powder, a reaction auxiliary, water, etc.

**CONSTITUTION:** Metal powder (preferably iron powder), a reaction auxiliary (preferably sodium chloride, etc. containing a monovalent metal), water, etc. are blended with (preferably 5W30pts.wt. calculated as absolute dry state based on 100pts.wt. metal powder) highly water-absorbing resin (having a water absorption magnification of preferably 50W800) which is obtained by crosslinking an alkali metal salt or ammonium salt of a maleic acid copolymer comprising monomers consisting of an  $\alpha$ -olefin (preferably isobutylene, etc.) and/or a vinyl compound (preferably styrene, etc.) and maleic anhydride with a polyfunctional amine (e.g., ethylenediamine, etc.), to give the desired composition.  $\geq 40\text{mol\%}$  carboxyl group of the highly water-absorbing resin is preferably converted into an alkali metal salt or ammonium salt.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—11581

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 5/00

識別記号

序内整理番号  
2104—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 発熱体組成物

⑮ 特 願 昭56—108669  
⑯ 出 願 昭56(1981)7月10日  
⑰ 発明者 吉岡義徳

茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑱ 発明者 針間浩

茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑲ 出願人 株式会社クラレ  
倉敷市酒津1621番地

⑳ 代理人 弁理士 本多堅

明細書

1. 発明の名称

発熱体組成物

2. 特許請求の範囲

金属粉、反応助剤および水を主成分とし、酸素の存在下に発熱する発熱体組成物において、(1)オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の单量体と缩水マレイン酸共聚合体のアルカリ金属またはアンモニウム塩を、多価アミンを用いて架橋して得られる高吸水性樹脂を複合したことを特徴とする発熱体組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、金属粉、反応助剤および水を主成分とし、酸素の存在下で発熱する発熱体組成物に関するものである。

鉄粉などの金属粉と金属氯化物などの反応助剤を有効成分とし、水と酸素の存在下に発熱する組成物は、発燃が速やかなことと、発熱を長時間持続し、しかも発火する危険がないことから、近年

カイロとして用いられるようになつてきた。このような組成物は、(1)例えば、鉄、鋼船、アルミニウム、錫などの金属粉、(2)例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化第一銅、酸化第二銅、臭化第一鉄、臭化第二鉄、臭化第一銅、臭化第二銅などの金属ハロゲン化物や、硫酸第二鉄、硫酸マグネシウムなどの金属硫酸鹽のような反応助剤および(3)水の他に、(4)水の保持、保湿、切替などの目的で、樹脂質、木粉、シリカゲル、ウレタンフォームなどの高分子発熱体、アルミナ、砂、ペーライト、バームクースライトなどを含む混合物で構成される。このような組成物が通気性の袋に入れられ、さらにそれが空気不透性フィルムで包被される。使用時に、空気不透性フィルムを取り除いた後に、手でもひなどして、空気中の酸素と組成物とを混合することにより発熱させる。

しかしながら、このような発燃のカイロは、本の保証の目的で用いられる樹脂質、シリカゲル、

特開昭58-11581(2)

高分子発泡体、アルミナ、バームキュライトなどの保水剤の保水能力が不十分なために、発熱体組成物が発熱するとともに、水の蒸発による放熱が急速に進み、長時間にわたって発熱を維持することが極めて困難であつた。このような欠点を改良する方法として、保水剤として吸水性樹脂を添加する技術が、特開昭56-20450および特開昭56-67390に提案されている。ところが、このようにしてつくられたカイロも、長時間貯蔵された後に使用すると、発熱しにくくなるという欠点を有する。

本発明者は、このような従来技術の欠点を改良すべく試験検討した結果、金属性、反応助剤および水を主成分とし、調素の存在下に発熱する発熱体組成物に、オーオレフインおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の单量体と銀ホマレイン酸とからなるマレイン酸共重合体のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を、多価アミンを用いて架橋した高級水性樹脂を添加することにより、長時間貯蔵後も十分に発熱し、

しかも最時間にわたって発熱を維持する発熱体組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

従来から、高級水性樹脂として、

- (1) でんぶんーゴリ(メタ)アクリロニトリルグラフト共重合体のアルカリ中和物(このような高級水性樹脂は、例えば特公昭49-43393号公報明細書等に開示のものである。)
- (2) でんぶんあるいはセルロースー付加重合性水溶性单量体(銀ホマレイン酸、アクリル酸)グラフト共重合体のアルカリ中和物の銀塩体(このような高級水性樹脂は、例えば特公昭53-146179号および同53-146200号公報明細書等で用いられているものである。)
- (3) ピニルエスチルと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体のケン化物(このような高級水性樹脂は、例えば特公昭53-87994号公報明細書等の開示の方法によつて製造される。)
- (4) アクリル酸アルカリ金属塩あるいはメタクリル酸アルカリ金属塩から導られる自己架橋型ア

クリル酸アルカリ金属塩重合体(このような高級水性樹脂は、例えば特開昭53-146389号および特開昭56-24909公報明細書等の開示の方法によつて製造される。)

(5) その他の(銀カルボキシメチルセルロース)などが知られている。しかし、本発明者は、長期貯蔵安定性にすぐれ、しかも長時間にわたって発熱を維持できる発熱体組成物を得るべく試験検討した結果、このような目的を達成するためには、使用する高級水性樹脂は次の条件を満たす必要があり、前述の(1)~(4)の高級水性樹脂では、不十分であることが明らかとなつた。

#### (1) 保水能力が大きい。

(2) 含水状態での耐久性がすぐれる。(含水状態で、室温~70℃に長時間放置してもり状となりない。)

本発明者は、オーオレフインおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の单量体と銀ホマレイン酸とからなる銀ホマレイン酸共重合体のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩

を多価アミンを用いて架橋した高級水性樹脂が上記の条件を満足することを見出し、この高級水性樹脂を使用することにより、長期貯蔵安定性にすぐれ、しかも長時間発熱できる発熱体組成物を完成するに至つた。

本発明において、使用される高級水性樹脂を構成するオーオレフインとしては直鎖状または分枝状の放散数2~12、好ましくは8~8を有する不飽和炭化水素を意味し、その例としてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、1イソブチレン、1-ペンテン、イソブレン、2-メチル-1-ブタン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ペンタン、3-メチル-1-ペンタン、4-メチル-1-ペンタン、2-エチル-1-ブタン、ジイソブレン、1,3-ブタジエン、1,5-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,5-オクタジエン、3-メチル-4-ジメチル-1-ペンタン、2-メチル-4-メチル-2-ペンタンが挙げられる。

また、ビニル化合物とは、銀ホマレイン酸と共

組合し得る不飽和化合物をいい、例えば、ステレン、偏化ビニル、プロピオノ酸ビニル、アクリロニトロル、メチルビニルエーテル、アクリル酸エステル類などである。

これらの単量体は、單體で用いてもよいし、また、2種類以上を組合せて用いてもよい。これらの単量体のうち、エチレン、イソブタレン等のα-オレフイン、ステレンあるいはメチルビニルエーテルがなかんずく、イソブタレン等の单量体が、発熱性および耐久性の点から好ましく用いられる。

α-オレフインおよびビニル化合物からなる割りより選ばれた少なくとも1種の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸共重合体におけるα-オレフインまたはビニル化合物と無水マレイン酸との組成比は、生成した共重合体をアルカリ金屬またはアンモニアと反応させて用られる反応生成物が水に溶解するものであればどの程度であつても差し支えない。本発明において好ましく用いられるエチレン、イソブタレン、ステレン、

またはアンモニアを含む化合物を、水に溶解または分散した後に、多価アミンを添加し、乾燥、熱処理、粉碎することによってつくられる。

本発明において、高吸水性樹脂は、そのカルボキシル基の100モル%がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩になつている必要はないが、高吸水性樹脂に十分な保水能力を与えるためには、そのカルボキシル基の少なくとも50モル%、より好ましくは40モル%以上をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩にする必要がある。

さらに、高吸水性樹脂の吸水倍率が大き過ぎると、吸水した時にべたつき、金属粉などの他の成分との均一な混合が困難となり、一方、吸水倍率が小さ過ぎると、必要な水分を保持するために多量の高吸水性樹脂を必要とし、その結果、発熱体が嵩高となつて発熱温度が低くなる。従つて、本発明で使用される高吸水性樹脂の吸水倍率は、蒸留水に対して、自重の20～1000倍のもの、とくに好ましくは50～800倍のものが好ましく用いられる。なお、本発明において吸水倍率とは、

### 特開昭58-11581(3)

またはメチルビニルエーテル1～3モル濃度、多くの場合は1モル程度である(具体的には交互共重合体である)。

本発明で使用される多価アミンとは、無水マレイン酸共重合体を溶解し得るものであつて、アミノ基を分子内に2個以上有し、水に可溶か部分的に溶解するものである。ここで、多価アミンのアミノ基は、第1級、第2級または第3級アミノ基のいずれであつてもよく、また、これらのアミノ基の1個以上を複合してもつものでもよい。その例としては、エチレンジアミン、ジニテレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エトラメタリシンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、または分子量が5000以下のポリエチレンイミンが挙げられる。

高吸水性樹脂は、何らかの方法でアルカリ金属またはアンモニウム塩とされたマレイン酸共重合体と多価アミンを水に溶解または分散した後に、乾燥、熱処理、粉碎することによりつくられる。また、前記マレイン酸共重合体と、アルカリ金属

高吸水性樹脂が吸収した蒸留水の量を吸水率の算出の質量で除した値をいう。

本発明の発熱体組成物において、高吸水性樹脂の使用量が少ないと、金属粉中に水分を均一に分散させることができ難くなつて良好な発熱を得ることができず、一方、その使用量が多過ぎると、発熱体が嵩高となつて発熱温度が低くなるので、高吸水性樹脂の使用量は、金属粉100質量部に対して、乾燥状態で1～50質量部、より好ましくは5～30質量部である。この場合に、必要ならば、活性炭、木粉、シリカゲル、高分子発泡体、アルミニウム、砂、パールキュライト、バーナイトなどを併用しても差しつかない。

本発明に用いられる金属粉は、鉄、亜鉛、アルミニウム、錫などであるが、コストの点から、最も多くは鐵粉が用いられる。また、本発明に用いられる還元剤は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一鉄、臭化第二鉄、臭化

## 特開昭58-11581(4)

第一鋼、奥化第二銅などであるが、二種以上の金属を含むものは、高吸水性樹脂の吸水倍率を著しく低下させるので、好ましくは一種の金属を含む複化ナトリウム、複化カリウム、複化第一銅、奥化第一銅などが用いられる。

次に実施例、実験例、比較例によつて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限らず限定されるものではない。

## 参考例(1)

〔本発明の実施例において使用される高吸水性樹脂の調査〕

約16万の分子量のイソブチレン-酢酸マレイン酸交換共重合体(クラレインソブレンケミカル㈱製イソパンー10)134重量部、水酸化ナトリウム64重量部(共重合体のカルボキシル基の80モル%をナトリウム塩にするのに相当する。)および水598重量部を混合して、90℃で6時間加熱搅拌して均一な水溶液を調製した。次いで、分子量約1200のポリエチレンイミン(日本触媒㈱製ポリエチレンイミンBP-012)を、上記共重合

体の酢酸マレイン酸に対して0.45モル%に相当する量添加し、十分に混合した後、アルマイト銀バットに流しこみ、110℃の熱風乾燥器中で乾燥熟處理し、得られたフィルムを粉碎して60メッシュ金網の高吸水性樹脂を得た。この試験1テを1Lのピーカーに入れ、1000mlの蒸留水を添加して2時間放置し、その後にその分散液を200メッシュのナイロン布でろ過した。このようにして得られた含水高吸水性樹脂の質量を測定することによって得られた吸水倍率は約200倍であつた。

〔比較例において使用される高吸水性樹脂の調査〕

## 参考例(2)

参考例(1)と同じイソブチレン-酢酸マレイン酸共重合体134重量部、水酸化ナトリウム64重量部(共重合体のカルボキシル基の80モル%をナトリウム塩にするのに相当する。)および水598重量部を混合して、90℃で2時間加熱搅拌して均一な水溶液を調製した。次いで、エボキシ当量が145であるグリセオリンロクタシジルエーテルを

上記共重合体の酢酸マレイン酸に対して1.72モル%に相当する量(3.5重量部)を添加し、十分混合した後、実施例1と同様にして高吸水性樹脂粉末を得た。実施例1と同様にして測定した吸水倍率は約320倍であつた。

## 参考例(3)

特公昭58-46199の実施例4の方法に従つて、でんなん-アクリル酸グラフト系の高吸水性樹脂粉末をつくつた。実施例1と同様にして求めた吸水倍率は約220倍であつた。

## 参考例(4)

特公昭54-37774の実施例1の方法に従つて、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体系高吸水性樹脂をつくつた。実施例1と同様にして求めた吸水倍率は約400倍であつた。

## 参考例(5)

特開昭56-26907の実施例1の方法に従つて、ポリアクリル酸ナトリウム系の高吸水性樹脂をつくつた。実施例1と同様にして求めた吸水倍率は約300倍であつた。

## 参考例(6)

参考例(1)～(5)で得られた高吸水性樹脂各1gを水250mlと混合し、水分が漏れしないよう密閉して瓶内に放置し、状態の変化を観察した。また高吸水性樹脂各1gと水100mlを容器に入れ密閉し、70℃の恒温槽中で90日間加熱し、その状態を観察した。これらの結果を第1表に示す。

これらの結果から、マレイン酸共重合体のナトリウム塩を多価アミンで架橋した高吸水性樹脂が他の樹脂に比べて含水状態ですぐれた耐久性を有することが分かる。

## 第1表

高吸水性樹脂	直 置 放 置	70℃ 放 置
参考例(1)	1年間放置で変化なし	90日後でも変化なし
(2)	5ヶ月後で部分的に崩壊	20時間後で部分的に崩壊
(3)	3～4日やのり状となる	1時間後で部分的に崩壊
(4)	3～4日でゲルの状態となる	
(5)	80日位で可なり崩壊	

## 実験例(1)

参考例(1)～(6)で得られた高吸水性樹脂各1kgに水100gを吸引させ、200mlのビーカーに入れて、60°Cに調節した乾燥器に放置し、質量変化を測定した。その結果を第3表に示す。この結果から、マレイン酸共重合体のナトリウム塩を多量アシンで複合した高吸水性樹脂は、他の樹脂に比べて、大きな保水能力を持つていることが分かる。

第3表

高吸水性樹脂	60°C, 24時間放置後の水の残存率(%)
参考例(1)	7.2
“ (1)	6.8
“ (2)	5.6
“ (4)	6.0
“ (5)	6.2
本のみ	5.1

## 実験例及び比較例

参考例(1)～(6)でつくった高吸水性樹脂を使って、第3表の配合で混合し発熱体組成物をつくった。

## 特開昭58-11581(5)

この発熱体組成物を、ポリエチレンで巻きタートした不織布で作った袋に充てんした。この袋の両端に計で合計160ヶの穴を開けた。この袋を、99.5%の摩耗のポリエチレンフィルムの袋に入れて密封し、20～60°Cの室内に4ヶ月放置した。それからポリエチレンの袋を離して取り除き、手でもんだ後、上下に4枚ずつのタオルで包み、温度を測定した。その結果を第4表にまとめた。この結果から、本発明によれば、長期貯蔵安定性にすぐれ、しかも発熱を長時間維持できる発熱体組成物が得られることが分かる。

第4表

鉄 粉	6.0	+
活 性 炭	5	+
高吸水性樹脂	5	+
塩化ナトリウム	1.5	+
本	2.5	+

第4表

高吸水性樹脂	発熱の状況
参考 例 (1) で複合したもの	1時間後には5°Cとなり、その後いくつかずつ低下し、12時間後には2°Cとなりた。さらに13時間20分後には0°Cとなつた。
参考 例 (2) で複合したもの	1時間後には1°Cとなり、その後いくつかずつ低下し、11時間後には5°Cとなりた。さらに12時間後には0°Cとなつた。
参考 例 (3)	38°C以上に昇温せず。
“ (4)	45°C以上に昇温せず。
“ (5)	50°C以上に昇温せず。

[印] 80 6. 19 兑行

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和56年特許第108669号(特開昭58-11561号、昭和58年1月12日公表・公開特許公報58-116号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があるので下記のとおり掲載する。(1)(2)

I.O.L.C.I.	識別記号	庁内整理番号
C09K 5/00		6255-48

## 手 続 勉 強

昭和60年3月24日

特許庁長官 定置 幸四郎

## 1. 事件の表示

特許昭56-108669号

## 2. 明細の名称

高燃体組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒西宮市1-6-11 西山

(100) 株式会社 クラレ

代表者 上田 仙一

## 4. 代理人

西宮市西宮町山2043号

株式会社 クラレ

電話 0364-2399175(直通)

(6717) 03-2351156

(取扱店)

株式会社 クラレ

電話 03-2351156

電 話 03-2351156

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄



## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第4反第20行「酸アクリル金属塗」  
を「酸アルカリ金属塗」に訂正する。
- (2) 図第1-2頁第12~13行の「〔比較例……  
(中略)……参考例(1)〕を  
「参考例(2)  
(比較例において使用される高吸水性樹脂の  
製造)」」  
に訂正する。